

- 8 OCT. 2004



REC'D 18 JAN 2005

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

**page 1/2**

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e w / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> <b>DATE</b> 06 OCT 2003 <b>LIEU</b> 75 INPI PARIS <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> 0311683 <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</b> 06 OCT. 2003 <b>PAR L'INPI</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  <b>BREVATOME</b>  3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 422-5 S/002	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) B14347.3/SL HD774/COG			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCÉDE DE FABRICATION DE PASTILLES D'UN COMBUSTIBLE NUCLEAIRE A BASE D'OXYDE MIXTE (U,Pu) O2 ou (U,Th)O2			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public de Caractère Scientifique, Technique et Industriel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	31-33, rue de la Fédération	
	Code postal et ville	75 752 PARIS 15ème	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE	6 OCT 2003
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	0311683

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>	
Nom	LENOIR
Prénom	Sophie
Cabinet ou Société	BREVATOME
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	PG 7068
Adresse	Rue
	Code postal et ville
	Pays
N° de téléphone (facultatif)	3, rue du Docteur Lancereaux
N° de télécopie (facultatif)	17 5 0 0 8   PARIS
Adresse électronique (facultatif)	FRANCE
	01 53 83 94 00
	01 45 63 83 33
	brevets.patents@brevaex.com
<b>7 INVENTEUR (S)</b>	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Palement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	1
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>	
S. LENOIR	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. GUCHET

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Page suite N° 1.../1...

**BR/SUITE**

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE **6 OCT 2003**  
LIEU **75 INPI PARIS**  
N° D'ENREGISTREMENT **0311683**  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 829 010702

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		B14347.3/SL HD774/COG	
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation	
		Date	
		Pays ou organisation	
		Date	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b>	<input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>
		Nom ou dénomination sociale	
		COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES	
		Prénoms	
Forme juridique		société anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	2 rue Paul Dautier	
	Code postal et ville	[7 8 1 4 0] VELIZY VILLACOUBLAY	
	Pays	France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input type="checkbox"/> <b>Personne morale</b>	<input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>6 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
S. LENOIR		GUILLOT	

**PROCEDE DE FABRICATION DE PASTILLES D'UN COMBUSTIBLE  
NUCLEAIRE A BASE D'OXYDE MIXTE (U,Pu)O<sub>2</sub> OU (U,Th)O<sub>2</sub>**

**DESCRIPTION**

**5    DOMAINE TECHNIQUE**

L'invention se rapporte à un procédé de fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ou d'uranium et de thorium.

10            En particulier, l'invention se rapporte à un procédé permettant de préparer des pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub> - ou combustible MOX - qui présentent une microstructure hétérogène, c'est-à-dire formée d'au moins deux phases  
15 distinctes, l'une dite uranifère car sensiblement exempte de plutonium, et l'autre dite plutonifère car riche en plutonium, et qui se caractérisent à la fois par une augmentation volumique de la phase plutonifère et par une augmentation de la taille des grains de  
20 cette phase par rapport à celles observées dans les pastilles de combustible MOX à microstructure hétérogène fabriquées jusqu'à présent.

De telles pastilles présentent un grand intérêt pour la fabrication de crayons combustibles  
25 destinés à de nombreux types de réacteurs nucléaires, notamment à des réacteurs à eau légère.

**ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Le combustible, qui est utilisé dans le cœur d'un réacteur nucléaire, a pour rôle de fournir de  
30 l'énergie sous forme de chaleur par fission des

nucléides (uranium, plutonium, thorium, ...) qu'il renferme, sous l'action des neutrons.

En toute situation de fonctionnement, ce combustible doit satisfaire simultanément à plusieurs  
5 critères dont les plus importants sont :

1. d'évacuer l'énergie thermique dégagée par la fission vers le fluide caloporteur qui, à son tour, en assure l'évacuation hors du cœur du réacteur.

2. de supporter d'éventuelles variations  
10 de puissance du réacteur sans perdre son intégrité.

3. de confiner les produits de fission : le combustible est, en effet, conçu et réalisé de façon à empêcher les produits de fission ou de capture engendrés par les réactions nucléaires de s'échapper du  
15 cœur du réacteur.

Pour ce faire, la matière active est enfermée dans une enveloppe étanche, appelée gaine et qui constitue ce que les spécialistes de sûreté nucléaire nomment la "première barrière" de sûreté.  
20 L'intégrité de cette gaine doit être parfaite et le demeurer pendant tout le temps de séjour du combustible dans le réacteur.

Cette exigence est directement liée au critère précédent, certains régimes transitoires de  
25 puissance induisant, en effet, des Interactions Pastilles-Gaine (IPG) ou "Pellet Cladding Mechanical Interaction" (PCMI) en langue anglaise, consécutives à une dilatation des pastilles, qui sont susceptibles de provoquer dans certains cas une rupture de la gaine et,  
30 partant, le passage des produits de fission dans le fluide caloporteur.

Ainsi, ce critère de confinement, qui touche à la sûreté nucléaire, doit être satisfait avant tous les autres.

4. de limiter le relâchement des gaz de fission : en effet, le relâchement de ces gaz, qui est un phénomène inévitable, doit être réduit au maximum pour ralentir le plus possible l'augmentation de la pression à l'intérieur de la gaine, une élévation trop importante de cette pression étant susceptible, là également, de conduire à une rupture de cette gaine et à une libération des produits de fission dans le fluide caloporteur.

Ce quatrième critère est déterminant en termes de rentabilité économique et l'un des buts de l'industrie nucléaire est de parvenir à augmenter le taux de combustion des combustibles de manière à en optimiser la gestion.

En ce qui concerne les combustibles nucléaires MOX, à base d'oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$ , les procédés proposés à ce jour pour leur fabrication se répartissent en deux grandes familles :

- une première famille qui regroupe les procédés dits de "co-broyage direct", dans lesquels une poudre de  $UO_2$  et une poudre de  $PuO_2$  sont mélangées et co-broyées d'emblée dans les proportions voulues pour obtenir la teneur en plutonium spécifiée, c'est-à-dire la teneur en plutonium que présente le combustible en fin de fabrication ; et

- une deuxième famille qui regroupe les procédés dits "Broyage-Dilution", dans lesquels on constitue au départ un mélange primaire de poudres

"surconcentré" en plutonium par rapport à la teneur en plutonium spécifiée, que l'on dilue secondairement par adjonction de dioxyde d'uranium.

Dans cette deuxième famille de procédés, le  
5 procédé de référence est le procédé MIMAS (**MI**cronized **MA**ster Blend) dans lequel on soumet à un pastillage, puis à un frittage, une charge de poudres préparée comme suit :

- réalisation d'un mélange primaire de  
10 poudres à teneur en plutonium supérieure à la teneur en plutonium spécifiée, par co-broyage d'une poudre de  $UO_2$ , d'une poudre de  $PuO_2$  et éventuellement de chamotte (c'est-à-dire une poudre d'oxyde mixte d'uranium et de  
15 fabrication), jusqu'à obtention d'une poudre micronisée et intimement mélangée ;

- réalisation d'un mélange final de poudres ayant la teneur en plutonium spécifiée par dilution de la poudre ainsi micronisée avec une poudre de  $UO_2$  et  
20 éventuellement de la chamotte, et dans lequel on incorpore des additifs destinés à faciliter le pastillage de ce mélange final (lubrifiant) et/ou à produire une certaine porosité au cours du frittage (agent porogène).

25 Les deux familles de procédés évoquées ci-dessus conduisent à des combustibles MOX présentant des microstructures très différentes.

Ainsi, les combustibles obtenus par les  
procédés de co-broyage direct se caractérisent par une  
30 répartition uniforme de l'uranium et du plutonium sous la forme d'une phase unique  $(U,Pu)O_2$  à teneur en



plutonium proche de la teneur spécifiée, tandis que ceux produits par les procédés "Broyage-Dilution" ont une microstructure type composée de trois phases, à savoir :

5                   \* une phase uranifère  $\text{UO}_2$  prédominante, exempte de plutonium ;

                  \* une phase constituée d'amas plutonifères  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ , riches en plutonium et qui sont la trace du mélange primaire surconcentré en plutonium ; ainsi,  
10 leur teneur massique en plutonium est, par exemple, de l'ordre de 30% ; et

                  \* une phase d'enrobage  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  à teneur en plutonium intermédiaire, par exemple de l'ordre de 10%.

Les amas plutonifères présents dans les  
15 combustibles MOX produits par les procédés "Broyage-Dilution" sont le siège de taux de combustion locaux très élevés, de l'ordre de trois à quatre fois le taux moyen de combustion de l'ensemble des pastilles, ces  
taux de combustion très élevés s'accompagnant d'un  
20 relâchement des gaz de fission plus important.

En revanche, les combustibles MOX issus des procédés "Broyage-Dilution" présentent, lors des rampes de puissance, un comportement bien supérieur à celui des combustibles obtenus par les procédés de co-broyage  
25 direct, puisqu'à ce jour aucune rupture de gaine liée à d'éventuelles interactions pastilles-gaine n'a été mise en évidence pour des combustibles produits par un procédé "Broyage-Dilution". Ils satisfont donc mieux au critère déterminant de sûreté précédemment évoqué.

30                   De plus, les combustibles MOX issus des procédés "Broyage-Dilution" sont plus faciles à

retraiter, une fois irradiés, que ceux obtenus par les procédés de co-broyage direct, et leurs rebuts de fabrication sont également plus faciles à recycler.

Il existe donc un réel besoin de combustibles MOX qui, tout en étant fabriqués par un procédé "Broyage-Dilution", présentent une répartition plus homogène du plutonium que celle observée dans les combustibles MOX obtenus jusqu'à présent par ce type de procédés, de manière à diminuer le relâchement gazeux, notamment en régimes transitoires de puissance, et à ce que leur utilisation puisse être ainsi optimisée.

La demande EP-A-1 081 716 [1] propose, pour obtenir une répartition plus homogène du plutonium dans des pastilles d'un combustible MOX produites par un procédé de type MIMAS, de diluer le mélange primaire  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$  avec des billes de  $\text{UO}_2$  de 20 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, ces billes étant obtenues en faisant précipiter, dans un bain d'ammoniac, de fines gouttelettes d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle contenant 0,5 à 2% d'épaississants organiques de type éthers de cellulose ou dextran, puis en soumettant les billes ainsi formées, après lavage et séchage par distillation azéotropique, à un traitement thermique, d'abord sous atmosphère oxydante pour les convertir en sesquioxyde d'uranium ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ), puis sous atmosphère réductrice pour les convertir en  $\text{UO}_2$ .

En variante, la demande EP-A-1 081 716 propose de préparer le mélange primaire  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$  avec des billes obtenues de façon analogue mais à partir de nitrate d'uranyl-plutonium.

Il est à noter qu'aucune indication n'est fournie dans ce document sur le gain réellement obtenu en matière d'homogénéité de répartition du plutonium.

La demande FR-A-2 738 076 [2] décrit, elle, un procédé de type MIMAS permettant de produire des pastilles d'un combustible MOX qui présentent une taille de grains plus élevée tout en étant aptes à être, d'une part, rectifiées à sec, et, d'autre part, dissoutes dans les solutions nitriques classiquement utilisées pour le retraitement des combustibles nucléaires irradiés.

Dans ce procédé, une cire organique de formule  $C_{17}H_{37}NO_3S$  est ajoutée au mélange primaire  $UO_2/PuO_2$  à une concentration massique de 0,1 à 1%.

L'adjonction de cette cire a pour effet de faciliter la répartition de la poudre de  $PuO_2$  au sein du mélange  $UO_2/PuO_2$ , de réduire la formation d'agglomérats au cours du co-broyage de ces poudres et d'améliorer la coulabilité du mélange final. Elle se traduit également par la formation de grains de taille égale ou supérieure à 20  $\mu m$  dans les zones riches en plutonium.

En revanche, ce document ne fait pas état d'un éventuel effet de la cire sur la répartition micro-structurale du plutonium.

Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un procédé "Broyage-Dilution" de fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium qui conduise à des pastilles présentant une distribution volumique plus importante du plutonium que les pastilles de

combustible MOX produites jusqu'à présent par le procédé MIMAS classique.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but est atteint par la présente invention qui propose un procédé de fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$  ou  $(U,Th)O_2$ , ayant une teneur spécifiée en plutonium ou en thorium, lequel procédé comprend les étapes suivantes :

10 a) préparation d'un mélange primaire de poudres ayant une teneur en plutonium ou en thorium supérieure à la teneur spécifiée du combustible, par co-broyage d'une poudre P1 de  $UO_2$  et d'une poudre P2 de  $PuO_2$  ou de  $ThO_2$ ,

15 b) tamisage du mélange primaire de poudres,  
c) préparation d'un mélange final de poudres ayant la teneur spécifiée en plutonium ou en thorium du combustible par mélange du tamisat obtenu à l'étape b) avec une poudre P3 de  $UO_2$  et,  
20 éventuellement, un ou plusieurs adjuvants,

d) pastillage du mélange final de poudres ainsi obtenu, et

e) frittage des pastilles obtenues,  
et est caractérisé en ce qu'on incorpore au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les oxydes  
25 de chrome, d'aluminium, de titane, de magnésium, de vanadium et de niobium, les précurseurs de ces oxydes et les composés inorganiques aptes à apporter l'élément soufre au cours de l'étape e), dans au moins l'une des  
30 poudres P1, P2 et P3 et/ou dans au moins l'un des mélanges primaire ou final de poudres.

Ainsi, le procédé conforme à l'invention est un procédé qui reprend les caractéristiques essentielles du procédé MIMAS, mais dans lequel la charge de poudres destinée à être pastillée et frittée  
5 contient au moins un oxyde de chrome, d'aluminium, de titane, de magnésium, de vanadium ou de niobium, ou bien un précurseur de l'un de ces oxydes, ou encore un composé inorganique apte à apporter aux pastilles du soufre au cours de leur frittage, les Inventeurs ayant,  
10 en effet, constaté que la présence d'un tel composé dans ladite charge de poudres se traduit, de manière surprenante, par une distribution volumique plus importante du plutonium dans les pastilles après frittage.

15 Les Inventeurs ont également constaté qu'un bénéfice similaire est obtenu sur la répartition du thorium dans le cas de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte (U,Th)O<sub>2</sub>.

Au sens de la présente invention, on entend  
20 par précurseur d'un oxyde de chrome, d'aluminium, de titane, de magnésium, de vanadium ou de niobium, tout composé apte à former un tel oxyde dans les pastilles au cours de leur frittage, c'est-à-dire pendant l'étape e) du procédé.

25 Il convient de noter que l'utilisation d'oxydes métalliques et de composés soufrés dans la fabrication de pastilles de combustible nucléaire n'est pas nouvelle en elle-même.

Ainsi, l'emploi d'oxydes métalliques a déjà  
30 été proposé dans le brevet US 6,235,223 [3] pour améliorer la rétention des gaz de fission dans des

pastilles d'un combustible d'oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$  préparées par un procédé de co-broyage direct.

Par ailleurs, la demande FR-A-2 827 071 [4] décrit un procédé de fabrication d'un combustible à  
5 base de  $UO_2$  ou d'un oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$ , qui est également destiné à améliorer la rétention des gaz de fission et dans lequel tout ou partie de la poudre de  $UO_2$  utilisée est préalablement traitée par un gaz soufré tel que  $CS_2$  ou  $H_2S$ , de manière à ce qu'elle  
10 renferme du soufre, notamment sous forme d'oxysulfure d'uranium.

Ce qui, en revanche, est nouveau est le fait d'utiliser des oxydes métalliques et des composés soufrés dans un procédé de type MIMAS, et ce qui est  
15 totalement inattendu est que cette utilisation se traduise par une distribution volumique plus importante du plutonium ou du thorium accompagnée d'un grossissement de la taille des grains.

Selon un premier mode de mise en œuvre  
20 préféré du procédé conforme à l'invention, le composé est du sesquioxyde de chrome ( $Cr_2O_3$ ) ou un précurseur de celui-ci comme, par exemple, le chromate d'ammonium de formule  $(NH_4)_2CrO_4$ , l'acétate de chrome de formule  $Cr(CH_3COO)_3$  ou le nitrate de chrome de formule  $Cr(NO_3)_3$ .

25 Lorsque le composé est du  $Cr_2O_3$ , alors il est, de préférence, présent dans le mélange final de poudres en une proportion massique de 500 à 5000 ppm et, mieux encore, de 1500 à 3000 ppm. S'il s'agit d'un précurseur de cet oxyde, la quantité de précurseur  
30 présent dans le mélange final de poudres est ajustée de manière à conférer aux pastilles, au cours de l'étape

e), une proportion massique en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comprise dans les gammes précitées.

En variante, le composé peut également être du trioxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  ou du trioxyde de titane  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , de l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$ , du pentoxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou du pentoxyde de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Selon un autre mode de mise en œuvre préféré du procédé conforme à l'invention, le composé est un composé inorganique apte à apporter l'élément soufre au cours de l'étape e) de ce procédé.

Conformément à l'invention, ce composé est, de préférence, de l'oxysulfure d'uranium (UOS) mais il peut également être un autre composé du système ternaire U-O-S comme  $\text{UO}_2\text{SO}_3$ , ou un composé soufré n'appartenant pas à ce système comme, par exemple,  $\text{US}_2$  ou  $(\text{NH}_4)\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ .

Lorsque le composé est un composé apte à apporter du soufre, alors il est, de préférence, présent dans le mélange final de poudres en une proportion massique telle qu'il permet d'apporter aux pastilles de 50 à 2000 ppm de soufre élémentaire et, mieux encore, de 50 à 1000 ppm de soufre élémentaire. Ainsi, par exemple, si ce composé est de l'UOS, la proportion massique du mélange final de poudres en UOS est préférentiellement de 440 à 18000 ppm (0,044%-1,8%) et, de façon particulièrement préférée, de 440 à 9000 ppm (0,044%-0,9%).

Comme précédemment mentionné, le composé peut être incorporé dans l'une ou plusieurs des poudres P1 ( $\text{UO}_2$ ), P2 ( $\text{PuO}_2$  ou  $\text{ThO}_2$ ) et P3 ( $\text{UO}_2$ ) utilisées pour

préparer les mélanges primaire et final de poudres. On préfère toutefois l'incorporer directement dans l'un de ces mélanges ou, en variante, dans ces deux mélanges, pour des raisons de simplicité de mise en œuvre.

5                   Lorsque tout ou partie du composé est incorporé dans le mélange primaire de poudres, cette incorporation est réalisée soit au cours de l'étape a), auquel cas le composé est broyé conjointement avec les poudres P1 et P2, soit entre l'étape a) et l'étape b) 10 du procédé, auquel cas ce dernier comprend une étape supplémentaire qui consiste à mélanger le mélange primaire obtenu à l'étape a) avec le composé jusqu'à obtention d'un ensemble homogène.

                  Cette opération de mélange est, de 15 préférence, effectuée dans un mélangeur énergétique tel qu'un mélangeur à turbine ou un broyeur à couteau.

                  Lorsque tout ou partie du composé est incorporé dans le mélange final de poudres, cette incorporation est, de préférence, réalisée au cours de 20 l'étape c), auquel cas le tamisat obtenu à l'étape b) est mélangé avec le composé et le ou les éventuels adjuvants jusqu'à obtention d'un ensemble homogène.

                  Cette opération de mélange est, elle, 25 préférentiellement effectuée dans un mélangeur doux, par exemple de type Turbula à mouvement oscillogratatif, afin d'éviter de casser les agglomérats de poudre formant le tamisat.

                  Dans tous les cas, le composé est, de 30 préférence, utilisé sous forme pulvérulente.

                  Conformément à l'invention, l'étape a) de 35 préparation du mélange primaire de poudres est réalisée



en co-broyant, par exemple dans un broyeur à boulets, les poudres P1 ( $\text{UO}_2$ ) et P2 ( $\text{PuO}_2$  ou  $\text{ThO}_2$ ), éventuellement en présence du composé, dans des proportions telles que la teneur massique en plutonium ou en thorium de ce mélange soit comprise entre 25 et 35%.

Ce co-broyage, qui peut également être réalisé dans un autre type de broyeur comme, par exemple, un broyeur à attrition ou un broyeur à jet de gaz, dure généralement de 3 à 6 heures. Il induit la formation d'agglomérats de poudre conduisant à un spectre granulométrique très étalé du mélange issu du broyeur, de quelques  $\mu\text{m}$  (microns) à plus de 1 mm.

L'étape b) de tamisage du mélange primaire de poudres, qui sert à calibrer ce mélange, est réalisée au moyen d'un tamis, par exemple en acier inoxydable, présentant, de préférence, des ouvertures de dimension inférieure ou égale à 250  $\mu\text{m}$  afin de ne retenir que les agglomérats de poudre dont la taille est au plus égale à cette dimension.

L'étape c) est, elle, réalisée de manière à amener la teneur massique en plutonium ou en thorium du mélange final de poudres à une valeur de 3 à 12%.

Conformément à l'invention, de la chamotte provenant du recyclage des rebuts de fabrication peut être ajoutée, soit au mélange primaire de poudres, soit au mélange final de poudres, soit encore aux deux.

Par ailleurs, le ou les adjuvants susceptibles d'être incorporés dans le mélange final de poudres au cours de l'étape c) sont essentiellement un ou plusieurs lubrifiants destinés à faciliter le

pastillage de ce mélange comme le stéarate de zinc ou le stéarate d'aluminium, et/ou un ou plusieurs agents porogènes destinés à abaisser et à contrôler la densité des pastilles comme l'azodicarbonamide, connu sous le nom commercial d'AZB, ce(s) agent(s) lubrifiant(s) et ce(s) agent(s) porogène(s) étant préférentiellement ajoutés dans des proportions respectives ne dépassant pas 0,5% en masse de la masse totale du mélange final de poudres.

10 L'étape d) de pastillage du mélange final de poudres est réalisée au moyen d'une presse, par exemple hydraulique, dont les paramètres sont optimisés et contrôlés en fonction des caractéristiques géométriques et d'aspect des pastilles obtenues par des  
15 prélèvements réguliers. Une pression convenable est, par exemple, de 500 MPa.

L'étape e) de frittage est, de préférence, effectuée à une température de 1700°C ou proche de celle-ci, sous une atmosphère gazeuse conduisant à un  
20 potentiel d'oxygène  $\Delta G_{O_2}$  de -476 à -372 KJ/mol à la température de frittage. Ainsi, il peut notamment s'agir d'un mélange humidifié d'argon et d'hydrogène contenant 5% d'hydrogène et dont la teneur en eau est de 100 à 2500 ppm, cette teneur en eau étant  
25 préférentiellement d'environ 850 ppm dans le cas où les pastilles renferment du  $Cr_2O_3$ , et d'environ 1000 ppm dans le cas où elles renferment de l'UOS.

A l'issue du frittage, les pastilles peuvent être soumises à une rectification, laquelle  
30 peut être effectuée sur une rectifieuse sans centre et

à sec, afin d'obtenir des pastilles satisfaisant à la spécification de diamètre.

Les pastilles obtenues par le procédé conforme à l'invention présentent les caractéristiques  
5 suivantes :

- une densité hydrostatique de l'ordre de 95 à 97% de la densité théorique ;

- une microstructure caractérisée, sur la base d'analyses optiques (microscope optique), par deux  
10 phases distinctes : une phase uranifère comprenant peu ou pas de plutonium et une phase plutonifère ou thorifère comprenant du plutonium ou du thorium en quantité notable ;

- une microstructure caractérisée, sur la base d'analyses électroniques (MEB ou analyses à la  
15 microsonde électronique ou microsonde de Castaing), par deux à quatre phases distinctes suivant la précision de la mesure et la concentration en plutonium ou en thorium ;

- une phase plutonifère ou thorifère qui, sur la base d'analyses optiques, apparaît occuper au  
20 moins 50%, généralement plus de 60% et peut atteindre 70%, voire 80% du volume total des pastilles et qui, sur la base d'analyses électroniques, apparaît occuper  
25 plus de 70% et peut atteindre 95% du volume total des pastilles.

A titre de comparaison, la phase plutonifère d'un combustible MOX produit par le procédé MIMAS classique apparaît représenter, sur la base  
30 d'analyses optiques, au mieux 45% du volume total des

pastilles et, sur la base d'analyses électroniques, au mieux 64% de ce volume.

De plus, les analyses à la microsonde électronique montrent que, dans les pastilles obtenues  
5 par le procédé conforme à l'invention, la diminution du volume occupé par la phase uranifère s'accompagne d'une diminution du volume occupé par les amas plutonifères ou thorifères et ce, au profit d'une phase d'enrobage à teneur intermédiaire en plutonium ou en thorium qui  
10 augmente d'un facteur au moins égal à 1,5 et généralement compris entre 1,6 et 2, traduisant une répartition réellement plus homogène du plutonium ou du thorium au sein de ces pastilles.

Par ailleurs, une attaque chimique de  
15 chacune des phases constituant les pastilles après frittage met en évidence une taille de grains d'environ 5-6  $\mu\text{m}$  dans la phase uranifère, alors qu'elle est généralement comprise entre 10 à 20  $\mu\text{m}$  et peut atteindre 40, voire 50  $\mu\text{m}$ , dans la phase plutonifère ou  
20 thorifère.

A titre de comparaison, la taille des grains de la phase plutonifère d'un combustible MOX produit par le procédé MIMAS classique est de 5-6  $\mu\text{m}$ , comme celle des grains de la phase uranifère.

25 Ainsi, à une répartition plus homogène du plutonium ou du thorium, les pastilles obtenues par le procédé conforme à l'invention allient une taille de grains supérieure dans la phase plutonifère ou thorifère, laissant présager une augmentation  
30 significative des performances du combustible en réacteur par une diminution des taux de combustion

locaux et, partant, une réduction du relâchement des gaz de fission.

Il est à noter que l'obtention simultanée des deux phénomènes, à savoir la répartition plus homogène du plutonium ou du thorium et la croissance granulaire accrue dans la phase plutonifère ou thorifère, est observée indépendamment de l'étape à laquelle l'incorporation du composé est réalisée.

L'invention a aussi pour objet des pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ou d'oxyde mixte d'uranium et de thorium, susceptibles d'être obtenues par un procédé tel que précédemment défini.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples de fabrication de pastilles de combustibles nucléaires à base d'oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$  par le procédé conforme à l'invention, et qui se réfère aux dessins annexés.

Bien entendu, les exemples qui suivent ne sont donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 correspond à une photographie prise au microscope optique et montrant la microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$  fabriquées par un premier

exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comme additif.

La figure 2 correspond à deux photographies, respectivement A et B, prises au microscope optique à deux grossissements différents, et montrant la microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  fabriquées par un procédé analogue à celui utilisé pour réaliser la pastille dont la microstructure est montrée sur la figure 1, mais sans ajout de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

La figure 3 correspond à une photographie prise au microscope optique et montrant la microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  fabriquées par un deuxième exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comme additif.

La figure 4 correspond à une photographie prise au microscope optique et montrant la microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  fabriquées par un troisième exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comme additif.

La figure 5 correspond à deux photographies, respectivement A et B, prises au microscope optique à deux grossissements différents, et montrant la microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  fabriquées par un quatrième exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant de l'UOS comme additif.

La figure 6 correspond à une photographie prise au microscope optique et montrant la

microstructure de pastilles de combustible à base d'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub> fabriquées par un cinquième exemple de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention utilisant de l'UOS comme additif.

5

#### EXEMPLES DE MISE EN ŒUVRE DU PROCÉDÉ CONFORME A L'INVENTION

##### Exemple 1 :

On prépare un mélange primaire de poudres -  
10 ou mélange MP1 - de 748,3 g et présentant une teneur  
massique en plutonium de 25% en co-broyant 543,7 g  
d'une poudre de UO<sub>2</sub> (U/O ~ 2,18) et 204,6 g d'une  
poudre de PuO<sub>2</sub> dans une jarre à boulets pendant 4  
heures.

15 A l'issue de ce broyage, 8 g du mélange MP1  
sont brassés avec 0,04 g de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (correspondant à une  
proportion massique de 5000 ppm) dans un mélangeur à  
turbine (vitesse de rotation de la cuve : 10 tr/min ;  
vitesse de rotation de la turbine : 3000 tr/min)  
20 pendant 3 cycles de 10 minutes chacun.

Le mélange, qui en résulte, est tamisé sur  
un tamis dont les ouvertures ont une dimension de 80 µm  
pour ne conserver que les agglomérats de poudre de  
taille inférieure ou égale à 80 µm.

25 8,04 g du tamisat sont ensuite mélangés à  
12 g d'une poudre de UO<sub>2</sub> identique à celle utilisée  
pour préparer le mélange MP1, en présence de 0,06 g de  
stéarate de zinc (StZn) pour obtenir un mélange final  
de poudres ayant une teneur massique en plutonium de  
30 11%.

Ce mélange final est réalisé dans un mélangeur Turbula pendant 30 minutes et à une vitesse de 60 tr/minute. Sa composition massique est la suivante : 88,5% de  $\text{UO}_2$ , 11% de  $\text{PuO}_2$ , 0,2% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 0,3% de  $\text{StZn}$ .

Il est ensuite pastillé à l'aide d'une presse hydraulique, sous une pression de 500 MPa. Les pastilles obtenues ont une géométrie cylindrique caractérisée par une hauteur et un diamètre proches de 6 mm.

Elles sont soumises à un frittage à  $1700^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'argon hydrogéné (95%  $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$ ) et humidifié par 850 ppm d'eau ( $p\text{H}_2/p\text{H}_2\text{O} \sim 60$ ), ce qui permet de garantir un potentiel d'oxygène  $\Delta\text{GO}_2$  d'environ  $-410 \text{ KJ/mol}$ , thermodynamiquement favorable à l'apparition d'une phase liquide propice au grossissement granulaire.

A l'issue de ce frittage, les pastilles se caractérisent par :

- une densité hydrostatique égale à 96,3% de la densité théorique qui est, elle, de 11,02 ;
- une microstructure qui, comme visible sur la figure 1, présente des amas riches en  $\text{UO}_2$  (phase uranifère) dispersés dans une matrice contenant le plutonium (phase plutonifère) ;
- une fraction volumique qui est de 40% pour la phase uranifère et de 60% pour la phase plutonifère en microscopie optique ; et
- des grains dont la taille moyenne est de  $5 \mu\text{m}$  dans la phase uranifère et de  $17 \mu\text{m}$  dans la phase plutonifère.



A titre comparatif, des pastilles témoins fabriquées par le même procédé mais sans adjonction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont caractérisées par :

- 5       • une microstructure qui, comme visible sur la figure 2, parties A et B, présente des amas riches en  $\text{PuO}_2$  (phase plutonifère) dispersés dans une matrice riche en uranium (phase uranifère) ;
- 10      • une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 55% pour la phase uranifère et de 45% pour la phase plutonifère ;  
et
- des grains dont la taille moyenne est de 5 à 6  $\mu\text{m}$  dans la phase uranifère comme dans la phase plutonifère.

15       Ainsi, la présence de chrome dans les pastilles préparées conformément à l'invention se traduit par une nette diminution du volume de la phase uranifère et des amas  $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$  au profit d'une phase d'enrobage, à teneur intermédiaire en plutonium, qui  
20      augmente d'un facteur de 2.

**Exemple 2 :**

      Une fraction du mélange MP1 préparé dans l'exemple 1 est prélevée et tamisée sur un tamis dont  
25      les ouvertures mesurent 250  $\mu\text{m}$  pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à 250  $\mu\text{m}$ .

      8 g du tamisat sont ensuite mélangés à 12 g d'une poudre de  $\text{UO}_2$  identique à celle utilisée pour  
30      préparer le mélange MP1, en présence de 0,04 g de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (correspondant à une proportion massique de 2000 ppm)

et de 0,06 g de StZn pour obtenir un mélange final de poudres ayant une teneur massique en plutonium de 11%.

Ce mélange final est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1. Sa composition massique est la suivante : 88,5% de  $\text{UO}_2$ , 11% de  $\text{PuO}_2$ , 0,2% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 0,3% de StZn.

Il est ensuite pastillé et les pastilles sont frittées comme décrit dans l'exemple 1.

A l'issue de ce frittage, les pastilles se caractérisent par :

- une densité hydrostatique égale à 96,7% de la densité théorique qui est, elle, de 11,02 ;
- une microstructure qui, comme visible sur la figure 3, présente des amas riches en  $\text{UO}_2$  (phase uranifère) dispersés dans une matrice riche en plutonium (phase plutonifère) ;
- une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 50% pour la phase uranifère et de 50% pour la phase plutonifère ; et
- des grains dont la taille moyenne est de 5  $\mu\text{m}$  dans la phase uranifère et de 15  $\mu\text{m}$  dans la phase plutonifère.

La présence de chrome dans les pastilles préparées conformément à l'invention est donc à l'origine d'une nette diminution du volume de la phase uranifère et des amas  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  au profit d'une phase d'enrobage, à teneur intermédiaire en plutonium, qui augmente d'un facteur de 1,8.

Des pastilles sont également fabriquées en suivant le même protocole opératoire que celui qui

vient d'être décrit, exception faite que la fraction du mélange MP1 est tamisée sur un tamis dont les ouvertures mesurent 80  $\mu\text{m}$  pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à cette dimension. Cette différence de tamisage se traduit par une légère augmentation, dans les pastilles, de la fraction volumique de la phase plutonifère qui atteint la valeur de 56%.

10 **Exemple 3 :**

8 g du mélange MP1 préparé dans l'exemple 1 sont brassés avec 0,016 g de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  correspondant à une proportion massique de 2000 ppm) dans un mélangeur à turbine (vitesse de rotation de la cuve : 10 tr/min ; vitesse de rotation de la turbine : 3000 tr/min) pendant 3 cycles de 10 minutes chacun.

Le mélange, qui en résulte, est tamisé sur un tamis dont les ouvertures mesurent 80  $\mu\text{m}$  pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à 80  $\mu\text{m}$ .

8,016 g du tamisat sont ensuite mélangés à 12 g d'une poudre de  $\text{UO}_2$  identique à celle utilisée pour préparer le mélange MP1, en présence de 0,024 de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de 0,06 g de StZn pour obtenir un mélange final de poudres ayant une teneur massique en plutonium de 11%.

Ce mélange est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1. Sa composition massique finale est la suivante : 88,5% de  $\text{UO}_2$ , 11% de  $\text{PuO}_2$ , 0,2% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 0,3% de StZn.

Il est ensuite pastillé et les pastilles sont frittées comme décrit dans l'exemple 1.

Après frittage, ces pastilles se caractérisent par :

- 5       • une densité hydrostatique égale à 95,9% de la densité théorique (11,02) ;
- une microstructure qui, comme visible sur la figure 4, présente des amas riches en  $\text{UO}_2$  (phase uranifère) dispersés dans une matrice riche en plutonium (phase plutonifère) ;
- 10       • une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 30% pour la phase uranifère et de 70% pour la phase plutonifère ; et
- 15       • des grains dont la taille moyenne est de 5  $\mu\text{m}$  dans la phase uranifère et de 16  $\mu\text{m}$  dans la phase plutonifère.

Ainsi, la présence de chrome dans les pastilles se traduit par une nette diminution du volume de la phase uranifère au profit de la phase plutonifère qui augmente d'un facteur de 1,6.

**Exemple 4 :**

Une fraction du mélange MP1 préparé dans l'exemple 1 est prélevée et tamisée sur un tamis aux ouvertures de 250  $\mu\text{m}$  pour ne conserver que les agglomérats de poudre mesurant au plus 250  $\mu\text{m}$ .

8 g du tamisat sont ensuite mélangés à 12 g d'une poudre de  $\text{UO}_2$  identique à celle utilisée pour préparer le mélange MP1, en présence de 0,048 g de UOS (correspondant à une proportion massique de 2400 ppm,

soit 270 ppm de soufre élémentaire) et de 0,04 g de StZn pour obtenir un mélange final de poudres ayant une teneur massique en plutonium de 11%.

5 Ce mélange est réalisé dans un mélangeur Turbula pendant 30 minutes et à une vitesse de 60 tr/minute.

Sa composition massique finale est la suivante : 88,56% de  $\text{UO}_2$ , 11% de  $\text{PuO}_2$ , 0,24% de UOS et 0,2% de StZn.

10 Il est ensuite pastillé au moyen d'une presse hydraulique, sous une pression de 500 MPa. Les pastilles obtenues ont une géométrie cylindrique caractérisée par une hauteur et un diamètre proches de 6 mm.

15 Elles sont soumises à un frittage à  $1700^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'argon hydrogéné (95% Ar/5%  $\text{H}_2$ ) et humidifié par 1000 ppm d'eau ( $\text{pH}_2/\text{pH}_2\text{O} \sim 50$ ).

A l'issue de ce frittage, les pastilles se caractérisent par :

- 20
- une densité hydrostatique égale à 96,4% de la densité théorique (11,02) ;
  - une microstructure qui, comme visible sur la figure 5, présente des amas riches en  $\text{UO}_2$  (phase uranifère) dispersés dans une matrice riche en plutonium (phase plutonifère) ;
- 25
- une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 30% pour la phase uranifère et de 70% pour la phase plutonifère ;
- et

- des grains dont la taille moyenne est de 5  $\mu\text{m}$  dans la phase uranifère et de 13  $\mu\text{m}$  dans la phase plutonifère.

5 Là également, la présence de soufre dans les pastilles se traduit par une nette diminution du volume de la phase uranifère au profit de la phase plutonifère qui augmente d'un facteur de 1,6 à 1,8.

10 Des pastilles sont également fabriquées en suivant le même protocole opératoire que celui qui vient d'être décrit, exception faite que la fraction du mélange MP1 est tamisée sur un tamis dont les ouvertures mesurent 80  $\mu\text{m}$  pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à ces ouvertures. Cette différence de tamisage se traduit  
15 par une augmentation, dans les pastilles, de la fraction volumique de la phase plutonifère qui atteint la valeur de 80%.

#### Exemple 5 :

20 8 g du mélange MP1 préparé dans l'exemple 1 sont prélevés et brassés avec 0,019 g de UOS (correspondant à une proportion massique de 2400 ppm) dans un mélangeur Turbula, pendant 10 minutes et à une vitesse de rotation de la cuve de 60 tr/minute.

25 Le mélange, qui en résulte, est tamisé sur un tamis dont les ouvertures mesurent 80  $\mu\text{m}$  pour ne conserver que les agglomérats de poudre de taille inférieure ou égale à 80  $\mu\text{m}$ .

30 8,019 g du tamisat sont ensuite mélangés à 12 g d'une poudre de  $\text{UO}_2$  identique à celle utilisée pour préparer le mélange MP1, en présence de 0,029 g de

UOS et de 0,04 g de StZn pour obtenir un mélange final de poudres ayant une teneur massique en plutonium de 11%.

5 Ce mélange est réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 4. Sa composition massique finale est la suivante : 88,56% de  $\text{UO}_2$ , 11% de  $\text{PuO}_2$ , 0,24% de UOS et 0,2% de StZn.

Il est ensuite pastillé et les pastilles sont frittées comme décrit dans l'exemple 4.

10 Après frittage, ces pastilles se caractérisent par :

- une densité hydrostatique égale à 96,4% de la densité théorique (11,02) ;
- 15 • une microstructure qui, comme visible sur la figure 6, présente des amas riches en  $\text{UO}_2$  (phase uranifère) dispersés dans une matrice riche en plutonium (phase plutonifère) ;
- une fraction volumique qui, sur la base d'analyses optiques, est de 25% pour la phase uranifère et de 75% pour la phase plutonifère ;
- 20 et
- des grains dont la taille moyenne est de 5  $\mu\text{m}$  dans la phase uranifère et de 10  $\mu\text{m}$  dans la phase plutonifère.

25 La présence de soufre dans les pastilles est donc à l'origine d'une nette diminution du volume de la phase uranifère au profit de la phase plutonifère qui augmente d'un facteur de 1,7.

30 Le tableau 1 ci-après regroupe les valeurs précédemment mentionnées des fractions volumiques des phases uranifère et plutonifère déterminées sur la base

d'analyses optiques - ce type d'analyses représentant la méthode de référence - pour les pastilles fabriquées conformément à l'invention dans les exemples 1 à 5, ainsi que celles des pastilles témoins décrites dans l'exemple 1.

Ce tableau présente également les valeurs des fractions volumiques de ces mêmes phases telles qu'obtenues sur la base d'analyses électroniques, plus précisément d'analyses à la microsonde électronique, pour les pastilles fabriquées conformément à l'invention dans les exemples 1, 2 et 4 et pour lesdites pastilles témoins.

Ces dernières valeurs diffèrent sensiblement des valeurs précédentes, les analyses à la microsonde électronique permettant, en effet, de déterminer les fractions volumiques des différentes phases constitutives des pastilles de façon beaucoup plus précise que les analyses optiques de référence, en prenant en compte la concentration de chaque élément.

20



TABLEAU 1

Pastilles	Fractions volumiques (%) analyses optiques		Fractions volumiques (%) analyses électroniques	
	Phase uranifère	Phase plutonifère	Phase uranifère	Phase plutonifère
Exemple 1	40	60	21	79
Exemple 2 • tamisage à 250 µm • tamisage à 80 µm	50	50	23	77
	44	56	-	-
Exemple 3	30	70	-	-
Exemple 4 • tamisage à 250 µm • tamisage à 80 µm	30	70	-	-
	20	80	5	95
Exemple 5	25	75	-	-
Témoins	55	45	36	64

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] EP-A-1 081 716
- 5 [2] FR-A-2 738 076
- [3] US-B- 6,235,223
- 10 [4] FR-A-2 827 071

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de pastilles d'un combustible nucléaire à base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ou d'oxyde mixte d'uranium et de thorium, ayant une teneur spécifiée en plutonium ou en thorium, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) préparation d'un mélange primaire de poudres ayant une teneur en plutonium ou en thorium supérieure à la teneur spécifiée du combustible, par co-broyage d'une poudre P1 de  $\text{UO}_2$  et d'une poudre P2 de  $\text{PuO}_2$  ou de  $\text{ThO}_2$ ,
  - b) tamisage du mélange primaire de poudres,
  - c) préparation d'un mélange final de poudres ayant la teneur spécifiée en plutonium ou en thorium du combustible par mélange du tamisat obtenu à l'étape b) avec une poudre P3 de  $\text{UO}_2$  et, éventuellement, un ou plusieurs adjuvants,
  - d) pastillage du mélange final de poudres ainsi obtenu, et
  - e) frittage des pastilles obtenues,
- et étant caractérisé en ce qu'on incorpore au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les oxydes de chrome, d'aluminium, de titane, de magnésium, de vanadium et de niobium, leurs précurseurs et les composés inorganiques aptes à apporter l'élément soufre au cours de l'étape e), à au moins l'une des poudres P1, P2 et P3 et/ou au moins l'un des mélanges primaire ou final de poudres.

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé est du sesquioxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ou un précurseur de celui-ci.

5 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, le composé étant du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la teneur massique en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  du mélange final de poudres est de 500 à 5000 ppm, de préférence de 1500 à 3000 ppm.

10

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé est un composé inorganique apte à apporter l'élément soufre au cours de l'étape e).

15

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur massique du mélange final de poudres en composé est telle qu'il permet d'apporter de 50 à 2000 ppm de soufre élémentaire, de  
20 préférence de 50 à 1000 ppm de soufre élémentaire.

25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 4 ou 5, caractérisé en ce que le composé est de l'oxysulfure de soufre (UOS).

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la teneur massique en UOS du mélange final de poudres est de 440 ppm à 18000 ppm, de préférence de 440 à 9000 ppm.

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé est du sesquioxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ou un précurseur de celui-ci.

5. 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que, le composé étant du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la teneur massique en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  du mélange final de poudres est de 500 à 5000 ppm, de préférence de 1500 à 3000 ppm.

10

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé est un composé inorganique apte à apporter l'élément soufre au cours de l'étape e).

15

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur massique du mélange final de poudres en composé est telle qu'il permet d'apporter de 50 à 2000 ppm de soufre élémentaire, de 20 préférence de 50 à 1000 ppm de soufre élémentaire.

20

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 4 ou 5, caractérisé en ce que le composé est de l'oxysulfure d'uranium (UOS).

25

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la teneur massique en UOS du mélange final de poudres est de 440 ppm à 18000 ppm, de préférence de 440 à 9000 ppm.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé est incorporé, en tout ou partie, dans le mélange primaire de poudres au cours de l'étape a) ou  
5 entre l'étape a) et l'étape b).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé est incorporé, en tout ou partie, dans le mélange final  
10 de poudres au cours de l'étape c).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé est utilisé sous forme pulvérulente.  
15

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur massique en plutonium ou en thorium du mélange primaire de poudres est de 25 à 35%.  
20

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur massique en plutonium ou en thorium du mélange final de poudres est de 3 à 12%.  
25

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que de la chamotte est ajoutée au mélange primaire de poudres et/ou au mélange final de poudres.  
30

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou  
----- les adjuvants mélangés au tamisat au cours de l'étape  
c) sont choisis parmi les agents lubrifiants et les  
5 agents porogènes.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le  
frittage des pastilles est réalisé à une température  
10 d'environ 1700°C, sous une atmosphère gazeuse  
conduisant à un potentiel d'oxygène  $\Delta G_{O_2}$  de -476 à  
-372 KJ/mol à la température de frittage.

16. Procédé selon la revendication 14,  
15 caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse est un  
mélange d'argon et d'hydrogène humidifié, contenant 5%  
d'hydrogène et dont la teneur en eau est de 100 à  
2500 ppm.

20 17. Pastille d'un combustible nucléaire à  
base d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium ou d'oxyde  
mixte d'uranium et de thorium, susceptible d'être  
obtenue par un procédé selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 16.

25

FIG. 1

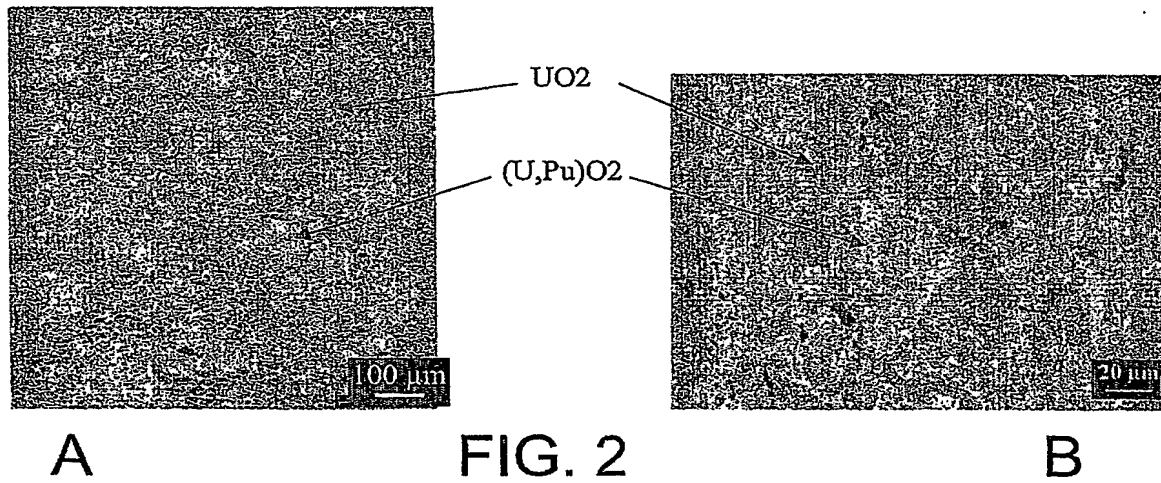
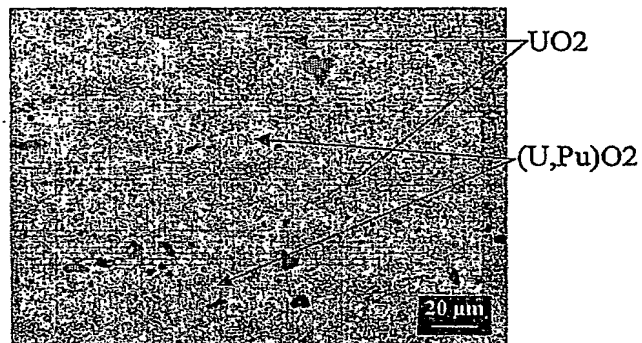


FIG. 3

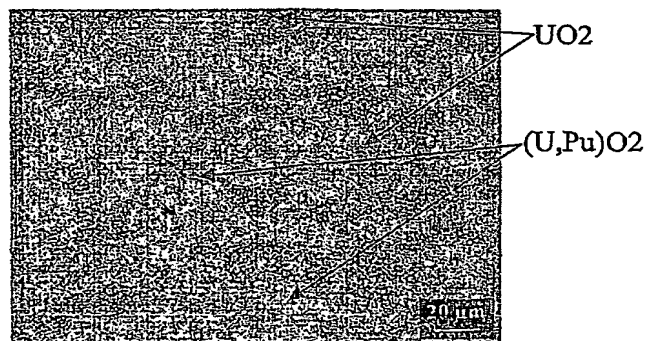




FIG. 4

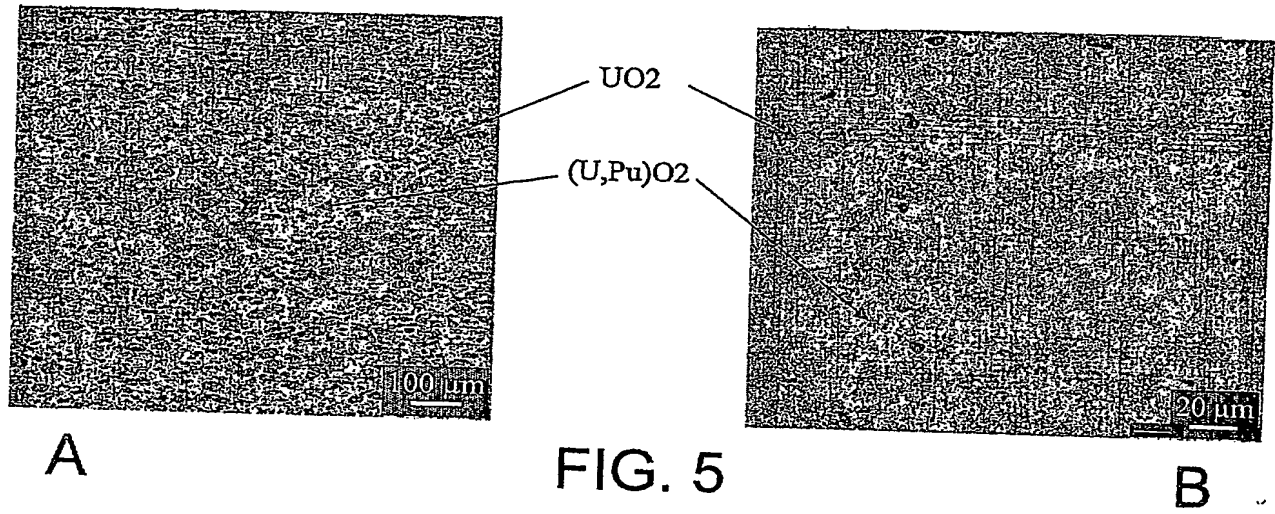
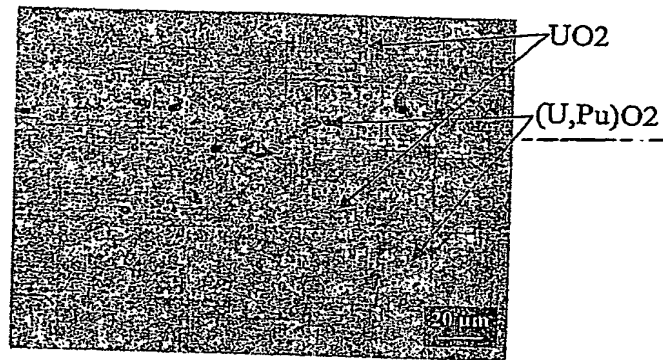
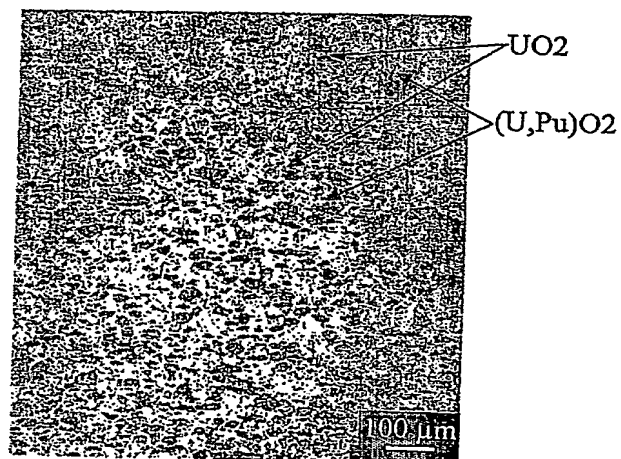


FIG. 6



DÉPARTEMENT DES BREVETS

6 bis, rue de Saint Pétersbourg  
93800 Paris Cedex 08

téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>	B 14347.3/SL
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>	03.11683 DU 06.10.2003

**TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE DE FABRICATION DE PASTILLES D'UN COMBUSTIBLE NUCLEAIRE A BASE D'OXYDE MIXTE  
(U,Pu)O2 ou (U,Th)O2.

**LE(S) DEMANDEUR(S) :**

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE  
31-33 rue de la Fédération  
75752 PARIS 15 ème.

**DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :**

<b>1</b>	Nom	DUBOIS
	Prénoms	Sylvie
Adresse	Rue	N°10 Clos Saint ANTOINE
	Code postal et ville	1 3 6 1 0 LE PUY STE REPARADE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	CECILIA
	Prénoms	Gilles
Adresse	Rue	3 rue Beauvallon Clos Saint Joseph
	Code postal et ville	1 3 0 9 0 AIX EN PROVENCE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)**  
**DU (DES) DEMANDEUR(S)**  
**OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

PARIS-LE-09: OCTOBRE 2003  
S. LENOIR  
422.5/S002

*[Signature]*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**